

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—47477

⑬ Int. Cl. ³ C 09 K 3/00 // A 01 N 25/02 A 61 K 7/00 9/06 47/00	識別記号 103	庁内整理番号 6526-4H 6742-4H 7432-4C 7057-4C 7057-4C	⑭ 公開 昭和56年(1981)4月30日 発明の数 3 審査請求 未請求
(全 11 頁)			

⑯ 水性組成物用増粘剤組成物

⑮ 特 願 昭55—128055
 ⑯ 出 願 昭55(1980)9月17日
 優先権主張 ⑰ 1979年9月17日 ⑯ 米国(US)
 ⑯ 75860
 ⑯ 1980年4月10日 ⑯ 米国(US)
 ⑯ 139053
 ⑰ 発明者 ジーン・デュプレ
 アメリカ合衆国19056ペンシル

⑮ 出願人 ローム・アンド・ハース・コンパニー
 アメリカ合衆国19105ペンシル
 ヴァニア州フィラデルフィア・インディペンデンス・モール・ウエスト(無番地)
 ⑯ 代理人 弁理士 若林忠

明細書

1. 発明の名称

水性組成物用増粘剤組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 水で膨潤する粘土鉱物及び
- (B) 中和剤添加直後に増粘する水性分散液で、
 - (1) 20～50重量%の(メタ)アクリル酸。
 - (2) 一般式(I)：

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}'$$
 (式中、RはH又はCH₃、nは少くとも2で、平均値6.0以下又は以上、R'はアルキル基、アラルキル基及び多環炭化水素基より選ばれる少なくとも8個の炭素原子を有する官能基)
 - (3) モノマーの少くとも1つの0.5～2.5重量%。
 - (3) アルキル基の炭素原子が1～4個であるアルキル(メタ)アクリレートの少くとも30重量%、及び

(4) 0～1.0重量%のポリエチレン性不飽和モノマー

よりなる水に不溶な乳剤重合体の混合物からなり、(A)及び(B)の割合は(B)に中和剤を加えた直後に形成される水性分散液を増粘するのに有効であることを特徴とする水性組成物用増粘剤組成物。

(2) (A)及び(B)の割合が、少くとも部分的に中和し、水と混合した直後に強固なゲルを形成するのに有効である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) (A)がモンモリロナイト粘土鉱物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) (B)が

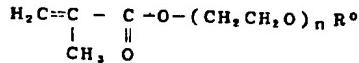
- (1) 30～45重量%の(メタ)アクリル酸。
- (2) 1～1.5重量%の一級式(I)(式中、R'は約8～24個の炭素原子を含む)の前記モノマー。
- (3) 約40～60重量%の前記アルキル(メタ)アクリレート

(1)

(2)

の共重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) モノマー (2) が



(式中、R⁰は12～18個の炭素原子を有するアルキル基、nの平均値は少くとも約1.0)である特許請求の範囲第1項又は第4項記載の組成物。

(6) (B) が

- (1) 30～45重量%のメタクリル酸、
- (2) 1～15重量%の一般式(I)のモノマー
(式中、nの平均値は約1.0～6.0、R⁰は12～18個の炭素原子を有するアルキル基)
- (3) 40～60重量%のエチルアクリレートよりなる共重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (7) (A)の量が約0.1～1.0重量部、(B)の量が約0.1～5重量部で、(A)がモンモリロナイト粘

(3)

たるもので、本出願後に、原出願は放棄された。本発明は、水性系の粘性を増すための組成物に関する。更に詳しくは、相乗増粘活性を示し、自己保持性のある堅く、非常に強いゲルを形成する、粘土鉱物及びアクリル酸又はメタアクリル酸乳化共重合体との混合物に関する。

本出願は、下記「増粘を目的とする(メタ)アクリル酸乳化共重合体」と題するC.J.Chang及びT.E.Stevensの共同譲渡係属出願と認められているものに関連している。

出願番号974466号(1978年12月29日出願);この一部継続出願、出願番号075862号(1979年9月17日出願);およびこの一部継続出願、出願番号101615号(1979年12月10日出願)。

増粘剤は種々の理由から水性系で用いられる。増粘剤で粘性をたかめることができ、流動性を少くして基質上の活性剤を保持するためにしばしば要求される。増粘剤を利用する典型的な組成物は、ハンドローション、薬剤、手用及び工業用

土鉱物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) 少くとも部分的に中和をした特許請求の範囲第1項、第4項、第6項又は第7項記載の組成物の有効量を用いて増粘された水性分散物よりなる組成物。

(9) 特許請求の範囲第2項記載の組成物を水に分散し、少くとも部分的に中和して調製された水性ゲルよりなる組成物。

(10) 特許請求の範囲第1項、第4項、第6項又は第7項記載の組成物と混合し、該混合の前、後又は同時に少くとも部分的に中和することを特徴とする水性分散液の増粘方法。

(11) 特許請求の範囲第7項記載の組成物を水中に分散し、該分散の前、後又は間に少くとも部分的に中和することを特徴とする水性ゲルの形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、1979年12月10日に出願された出願番号101615の一部継続出願にあ

(4)

クレンザー及び流動性農業用農薬剤などである。増粘剤で増すことのできる粘性の範囲は、適度な流動性のある系の粘性を僅かに増すことから、一般にゲルのような固定系までである。粘性の改良に加え、多くの増粘剤は塑性なので、増粘剤を含む水性組成物は他の成分を攪拌で混合することができる。しかし、多くの増粘剤は合成にしろ、天然の原料から誘導されるにしろ高価であり、かつ水性系の他の成分とは非相溶性であるか又は高濃度が必要で不当に高価になるなどの理由から、新らしい増粘剤を探すための研究が続けられた。

特に水性ゲルの分野では、増粘剤の改良が引き続き必要とされている。例えば、カラジーナンゴムのような天然ゴムで非常に強いゲルをつくるには高濃度にする必要がある。天然ゴムは最初が高価であるので、高濃度でつかうとなると、それを用いた水性系の値段も更に高くなる。天然ゴムは又ロットによって異なる性能を示し、凍結-解凍のサイクルの間に水をにじみ出させ

(5)

(6)

る〔離液(Syneresis)〕傾向がある。現在利用可能な合成水溶性高分子及び無機増粘剤(例えば粘土鉱物)でさえ、非常に強い自己保持性のゲルを供することはできない。更に、無機増粘剤は弾性及び塑性が充分でないので、取扱いや横荷の際の重みに耐えられない。後者の場合、無機増粘剤を基礎とする水性ゲルは水を失い始めるにつれ碎けるか粉になつてしまう。

一つの見地では、本発明はゆるい流動性の液体から堅いゲルまでの広い範囲の水性系の粘性を増すのに用いることのできる増粘剤組成物である。他の見方をすれば、この増粘剤組成物は擬塑性であるが、最大の粘性を示さず、水性系中の量が増加するに従つて粘性が減少する。これは米国特許第4,087,365号及び他の技術文献で議論されているような、合成成分及び粘土鉱物を基礎とする多くの公知の増粘剤とは対照的である。更に別の見地からすると、本発明の増粘剤は、特にゲルの形成に使用される場合、低濃度で多量の水及びその中に分散している活

(7)

リル酸、モノマー、又は重合体を意味するものとする。

水性系用の増粘剤又は粘性剤としてのアクリル重合体と粘土鉱物との混合物は公知で、前記の同時係属出願の主題が、本発明の(メタ)アクリル酸共重合体成分の使用にあるが、本発明の組成物は、予期以上の高度の増粘性、さらには離液増粘性さえ示す一方、上記の公知の増粘剤の欠陥の多くを示さない。粘土鉱物及び合成重合体の混合物を基礎とする増粘剤を開示した先行技術の代表例は、消火用のゲルを形成するため水中でのポリアクリルアミドとペントナイトの組合せを開示した米国特許第3,976,580号；農薬、化粧品、医薬品及び種々の工業薬品のような反対電荷を有する物質との反応又は複合に有用なカチオン性ヒドロゾルを開示した米国特許第4,060,678号；米国特許第3,323,603,3,472,325号のような循環泥水組成物ならびに米国特許第2,948,678, 3,687,846,3,816,308, 3,838,047及び4,087,365

(8)

性成分を保持し固定することができる。このように、本増粘剤組成物は、現在知られている高濃度の合成高分子による吸収剤と比較すると、非常に効率の良い経済的な吸収剤として用いることができる。

簡単に言えば、本発明の増粘剤組成物は、(A)水膨潤粘土鉱物及び(B)疎水基のあるモノマーを包含するという特徴のあるアクリル酸又はメタクリル酸乳化共重合体との混合物である。粘土鉱物とアクリル酸又はメタクリル酸共重合体との割合及び水性系における混合物の総量は広範囲に変えることができ、それは必要とする増粘の程度及び増粘剤組成物でつくるゼラチン状態の強度、弾性及び塑性のような他の性質に依存する。

特に文章中に断りがなければ、以下の論述で用いる「アクリル」という用語は、アクリル酸類、メタクリル酸類、エステル類、重合体を含むものとする。そして「(メタ)アクリル」という用語は、任意に一つのアクリル酸、メタク

(8)

リル酸、モノマー、又は重合体を意味するものとする。

要約すれば、本発明の増粘剤組成物は、低い粘性の改良から堅く非常に強いゲルの形成まで広範囲にわたつて、ゲル状態での顕著な離液のない増粘効率の高い(低濃度で粘性増加が良い)広範囲の水性系の増粘に有効で、経済的な増粘及び各試料の製品品質管理を可能にする。更に、本増粘剤組成物は、容易に可溶化され(乳化共重合体成分の中和による)、容易にすり減粘されてアルカリ及び電解質を含む水性系を増粘する。それ故、本増粘剤組成物は実質上使用範囲の制限はなく、ゲルエアフレッシュナー(gel air freshener)のような家庭用の用途、ローション、クリーム及び他の化粧用品、液体クレンザー、ナップキン、タンポン等個人用の用途、及び油井循環泥水、流動性農薬薬剤、種子の皮膜、鉢植用土及び工業排出物の吸収等多数の工業用及び農業用の用途がある。

本増粘剤組成物の粘土鉱物成分は良く知られ

(9)

た材料であり、水で膨潤するものならどんな粘土鉱物でもよい。粘土鉱物は土又は石の鉱物骨材で、主にアルミニウム、鉄及び／又はマグネシウムの含水ケイ酸塩より成る。粘土鉱物は無定形及び／又は結晶でよく、又水晶、方解石、長石及び磁化鉄鉱のような種々の他の（非粘土）鉱物を含有してよい。本発明で有用な粘土鉱物は水和して膨潤し、コロイド状分散物を生成するが、この状態は可逆的で材料が水を失うと遊離状態になる。好ましい粘土鉱物はモンモリロナイト属の鉱物で、バイデライト、ペントナイト、ヘクトライト、モンモリロナイトそのもの、ノントロナイト及びサボナイト等である。ペントナイト属で最も良く知られているものは、カリオミンクペントナイトとしてもよく知られているナトリウムペントナイト及びカルシウムペントナイトである。後者は殆んど膨潤性がないが、既知の方法によつて炭酸ナトリウムのようなナトリウムアルカリを加えてカルシウムイオンをナトリウムイオンに替えることにより膨潤

タイプに変えることができる。増粘剤組成物を流動性にしようとする場合は、粘土鉱物成分の粒子の大きさを約50ミクロン程度又はそれ以下、好ましくは平均粒度を約20ミクロン以下にする必要がある。しかしながら、粒度は臨界的なものではなく、必要な流動性を得るために望むように変えることができる。他の多くの粘土鉱物もこれらのモンモリロナイト属と組合せて用いることができる。例えば、メタベントナイトは1種類以上のイライト属の粘土鉱物とモンモリロナイトとの混合物であると考えられる。前述の及び他の粘土鉱物の性質や用途については、次のような参考のためにあげた文献にまとめて記載されている。

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第2版, Interscience Publishers (1964年) 第5巻, ページ541～586。及び
Lange's Handbook of Chemistry, 第10版, McGraw Hill Book Company (1967年)

01

02

ページ220～223。

本増粘剤組成物の（メタ）アクリル酸共重合体については、前記の特許出願第974466号及びその一部継続出願（いずれも参考文献として挙げられている）に述べられている。しかし便宜のために、次にこの共重合体の特徴を要約する。

この共重合体成分は

- (1) アクリル酸又はメタクリル酸（以下「AA」と略称する）
- (2) 一般式(I): $H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2CH_2O)_n-R'$
(式中: RはH又はCH₃でCH₃の方が好ましい; nは少くとも2、好ましくは平均値は少くとも10で、40～60まで又は70以上でもよい; R'は炭素原子が少くとも8個以上、例えば約8～24個、好ましくは12～18個又は平均約12～18個又はそれ以上の疎水基）の中に少くとも2個のオキシエチレン単位を有するポリエチレンクリコールの(C₂～C₂₄)アルキルモノエーテルの（メタ）ア

クリル酸エステル、

- (3) (C₁～C₄)アルキル（メタ）アクリレート、好ましくはアクリル酸エチル（以下「EA」と略称する）及び
- (4) 任意の少量の、橋かけ結合に有効なポリエチレン性不飽和モノマー、

よりなる水に不溶な乳化共重合体である。

この共重合体成分は、更にアルカリ可溶性及びアルカリ増粘性材料ということで特徴づけられ、これは、この明細書の目的であるが、英國特許第870994号に記載されているように水に不溶な乳化共重合体（少くとも部分的に共重合体を中和する量）を含む水性分散物にアルカリを添加すると、共重合体を溶解させると同時に膨潤させて、分散物の粘性を増大させることを意味する。

共重合体の平均分子量は約100,000から数百万でなければならないので、乳化重合で製造して固体含有量を約25～50重量%にする。分子量を上記範囲の低い領域に、又は重量平均分

03

04

子量を約 80,000 にまで低下させるのが望ましいならば、連鎖移動剤を使用するのがよい。モノマー成分(4)は、上記範囲の高い領域の分子量を与えるのに役立ち、且つ軽度の橋かけ結合を与える。上記のモノマー成分(1)～(4)は、それぞれ(1)は 20～50 重量%、(2)は 0.5～2.5 重量%、(3)は少くとも 3.0 重量%、(4)は含まれる場合は、約 0.05%～約 1.0% の範囲で用いることができ、全モノマーのパーセントを総計 100 % にする。好ましい範囲は、それぞれ(1) 3.5～4.5 重量%、(2) 1～1.5 重量%、及び(3) 4.0～6.0 重量% である。

典型的には R^o は、アルキル ($C_8 \sim C_{14}$) 基、アラルキル基、又はラノリン又はコレステロールのような多環炭化水素化合物の残基である。アルキル基としては、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、バルミチル基、ステアリル基、及びエイコシル基等である。ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、セチルアルコール及びバルミチル

アルコールの混合物のエトキシ化で生じるアルキル基のような混合物も用いることができる。アラルキル基としては、オクチルフェニル基及びノニルフェニル基のようなアルキルフェニル基がある。

表 A 及び B には、本発明の粘土鉱物／乳化共重合体混合物の乳化共重合体成分をつくるのに有用な一般式(I)で表わされる種々のモノマーを挙げてある。表 A には、メタクリル酸及び表示のポリエチレングリコールのアルキルモノエーテルからつくられるメタクリレートモノマーを 19 (1～19 番) 挙げてある。アクリル酸及びポリエチレングリコールのアルキル、アラルキル又は多環炭化水素モノエーテルからつくられるアクリレートモノマーも 19 例 (21～39 番) 表 A に挙げてある。表 B には、メタクリル酸及び表示のアルキルポリ(エチレンオキシ)エタノール又はアルキルフェノキシンポリ(エチレンオキシ)エタノールよりつくられる種々のメタクリレートモノマー (41～52 番) が挙

げてある。いずれの表も、n はエステル基中のエチレンオキシ (EO) 単位の数である。表 A 及び B のモノマーをつくるのに適した方法については、前記の出願番号第 10 1,615 (1979 年 12 月 10 日出願) 及びその親出願に記載されている。

表 A

モノマー番号	ポリエチレングリコール アルキルモノエーテル		
メタクリレート	アクリレート	R ^o 基	n (EO 単位の数)
1	2 1	ラウリル (C ₁₂)*	4
2	2 2	ラウリル (C ₁₂)*	2 3
3	2 3	(C ₁₄ ~ C ₁₈)**	2 0
4	2 4	(C ₁₄ ~ C ₁₈)**	3 0
5	2 5	(C ₁₄ ~ C ₁₈)**	4 0
6	2 6	ステアリル (C ₁₈)	2
7	2 7	ステアリル (C ₁₈)	1 0
8	2 8	ステアリル (C ₁₈)	2 0
9	2 9	(C ₂₀ ~ C ₂₄)***	2 0
10	3 0	(C ₂₀ ~ C ₂₄)***	6 0
11	3 1	ステアリル (C ₁₈)	3 0
12	3 2	オクチルフェニル (C ₁₄)	1 6
13	3 3	オクチルフェニル (C ₁₄)	3 0
14	3 4	オクチルフェニル (C ₁₄)	4 0
15	3 5	ノートリデシル (C ₁₈)	1 3
16	3 6	イソヘキサデシル (C ₁₈)	2 0
17	3 7	ラノリン (C ₁₀)	2 5
18	3 8	コレステロール (C ₂₇)	2 4
19	3 9	ノニルフェノール (C ₁₈)	1 5

* 約 6.5 % の n-ドデシル及び約 3.5 % の n-テトラデシルの混合物。

** モノアルキルエーテルの混合物 (0 ~ 4 % の C₁₄, 少くとも 60 % C₁₈ 及び少くとも 23 % の C₁₆)。

*** モノアルキルエーテルの混合物 (60 % の C₂₀, 20 % の C₂₂, 10 % の C₂₄, 残りの 10 % は、C₂₆ ~ C₃₀ のような長鎖アルキル及び C₁₀ ~ C₁₈ のような短鎖アルキル)。

69

メタクリレート モノマー番号	アルキルオキシ又はアルキルフェノーキシボリ（エチレンオキシ）n エタノール	
	R ^o 基	n (EO 单位の数)
4-1	ローオクチル	3 0
4-2	ローデシル	3 0
4-3	ローデシル	5 0
4-4	ロードデシル	1 0
4-5	ロードデシル	2 0
4-6	ロードデシル	3 0
4-7*	ロードデシル / ローテトラデシル	2 3
4-8	ローテトラデシル	3 0
4-9	オクチルフェニル	3 0
5-0	ノニルフェニル	1 5
5-1	ローオクタデシル	2 0
5-2	ローテトラデシル	0

* 約 6.5 % の n-ドデシル及び約 3.5 % のローテトラデシルの混合物

本発明の重合体をつくる乳化重合法は良く知られている。例えば、モノマーは、ラウリル硫酸ナトリウムのような陰イオン界面活性剤及びアルカリ金属過硫酸塩又は過硫酸アンモニウムのような水溶性遊離ラジカル開始剤を含む水分散液中で重合される。分子量が前記範囲の下限の方のものが必要な時は、炭素原子約 4 ~ 22 個のアルキルメルカプタンのような連鎖移動剤の少量を重合系に加えるとよい。低分子量のものは共重合体の増粘効率を低くするので、本発明の多くの用途においてはそれは除くのが好ましい。

モノマー成分 (4) は、モノマー成分 (1), (2) 及び (3) と共重合するポリエチレン性不飽和モノマーなら何でもよい。典型的なモノマーとしては、ジアルキルフタレート、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート及びエチレングリコールジメタクリレート等である。

生成する重合体は高度に枝分かれしているか、三次元の網状構造を有する。少くとも部分中和

の後、共重合体は実質的に膨潤し、「ミクローグル」構造により、増粘特性を持つようになる。

粘土鉱物及び共重合体は種々の方法で混合することができ、本発明の増粘剤又は増粘組成物を与えることができる。例えば、一方又は両方が水性分散液であるか乾燥物である間に成分を混合し、次に中和剤を加える。別法として、共重合体組成物を始め水性分散液の形で中和し、次に粘土鉱物と混合してもよい。どちらの場合も、混合したものを次に増粘するために水性系に加えるか、又は添加物を共重合体／粘土混和物に（中和の前又は後）添加し、最終生成物をつくる。好ましくは、成分は別々に（乾燥成分として、又は分散液又はスラリーとして）水性分散液に混ぜて増粘し、次に中和をする。酸性の粘土鉱物及び共重合体の水性濃縮物を生成させ、必要なだけ増粘されるように水性分散液に添加し、次に中和してもよいが、そのような濃縮物は粘性が高すぎる傾向があり、取り扱いが簡単ではない。それにもかかわらず、乾燥混合

物又は粘性が非常に低くポンプで吸引できるか又は流せるような水性の固体含量の多い組成物を製造し、次に混合物にアルカリ性材料を加え更に粘性を増すことも可能である。

増粘剤組成物は、多くの方法で乾燥状態のものを供することもできる。例えば、中和していない共重合体を噴霧乾燥し、乾燥した粘土鉱物と混ぜることができる。しかし、中和された増粘剤組成物を単独又は粘土鉱物との混合で、噴霧乾燥又はさもなければ脱水し、後に水性増粘剤分散液を再構成することが可能であり、もし分散液の pH を 7 又はそれ以上に維持するならば攪拌しながら水性媒体中に入れてもよい。

増粘剤組成物の成分 A 及び B の水性分散液の pH を 7 以上にあげるのに好適なアルカリ金属は何を用いてもよい。適當な中和剤としては、水酸化カリウム又は水酸化リチウムのようなアルカリ類、トリエチルアミンのような揮発性アミン、トリエタノールアミン、又はアンモニア水等で、単独又は混合物で用いる。もし必要な

四

四

ら pH 1.3 のような高い pH で中和してもよいが、約 7 以上で中和しても特別な利点はない。共重合体を中和するのに少くとも約 0.5 重量のアルカリが有効であるが、中和の程度と粘性の増加との間には一般に直線関係があるので、必要な増粘効果に応じて中和剤を多くも少くも用いることができる。

粘土鉱物成分 A 及び共重合体成分 B の割合は臨界的なものではなく、目的の最終用途で望まれる粘性の増加及び可溶化によって変更することができる。一般に、増粘は粘土鉱物の量の増加よりも共重合体の量の増加によって起り、粘度が約 100,000 cps 以上 (Brookfield Viscometer, 75 F., 0.5 mm) になると、混合物はゼラチン状になる。経済的な観点からすれば、最終水性分散液中の増粘剤の濃度は低い方が望ましい。このため、水性系には約 0.1 ~ 5 重量% の共重合体成分（固形重合体当り）及び約 0.1 ~ 1.0 重量% の粘土鉱物が含まれるのが望ましく、約 0.5 ~ 2.5 重量% の共重合体及び

約 1 ~ 5 重量% の粘土鉱物が含まれれば一層望ましい。

本発明により増粘又はゲル化された水性分散液は、その最終用途により、活性又は不活性な種々の成分を含むことができる。例えば、次のような均質の 1 つ以上を水性分散液に添加することができる香料油、漂白剤、セチルアルコールのような蒸発抑制剤、シリカ及び炭酸カルシウムのような研磨材、重晶石のような增量剤、油、皮膚軟化剤及び防腐剤。界面活性剤を少量加えることもできる。場合によつては、界面活性剤は増粘性、塑性及び他の特性を更にたかめるが、一方ゲル化組成物の崩壊抵抗のようなある種の望ましい性質を低下させることもある。使用できる界面活性剤は、非イオン性及び陰イオン性のものが単独又は組合せで用いられ、その選択は本発明の増粘された又は増粘可能な分散液の他の成分との相容性に依存する必要がある。もし水性系の共重合体と他の成分に相容性があるなら、陽イオン性及び両性界面活性剤も用いら

四

四

れ、又はこれらは相容性がなくならない程度の少量を用いることができる。界面活性剤の適量は、共重合体の1部当り約0.01～5重量部、又は0.1～5重量%の固体重合体を含む水性系当り約0.1～1重量%の界面活性剤である。界面活性剤の量は、共重合体及び界面活性剤の型及びそれらが含まれる水性系の最終用途によりこれらの範囲外に変更することもできる。

陰イオン界面活性剤で使用に適したものは、8～18個の炭素原子を有するアルコール類のナトリウム又はカリウム硫酸塩のような高級脂肪アルコール硫酸塩、8～18個の炭素原子を有する高級脂肪酸のアルカリ金属塩又はアミン塩及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩のようなスルホン化アルキルアリール化合物等である。非イオン界面活性剤の例としては、オクチルエノキシポリエトキシエタノール類、ドデシルエノキシポリエトキシエタノール類のように約7～18個の炭素原子のアルキル基及び約9～40個以上のオキシエチレン単位を

四

本発明を次の実施例で更に説明するが、特に指摘がなければすべての部及び%は重量で、温度はせつしで示されている。

実施例 1

(A) メタクリル酸共重合体の製造

水中のモノマーの乳剤を、118gのエチルアクリレート、23.6gのステアリルオキシポリ(エチレンオキシ)20エチルメタクリレート(前記の表Aのモノマー第8番)、94.5gのメタクリル酸、6.3gの28%ラウリル硫酸ナトリウム溶液及び271gの水を混合して調製した。206gの水及び6.3gのラウリル硫酸ナトリウムの28%溶液を含有する反応容器に、85℃で、5%のモノマー乳剤及び2.03gの1.25%過硫酸アンモニウム水溶液を添加した。10分後、残りのモノマー乳剤及び817gの1.25%過硫酸アンモニウムを徐々に1時間かけて加えた。混合物の温度は84～86℃に保つた。モノマーと開始剤の添加が完了した後、混合物を85℃に15分間保ち、次に30

四

有するアルキルエノキシポリエトキシエタノール、ラウリル酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、オレイン酸のような長鎖カルボン酸のエチレンオキシド誘導体、ラウリルアルコール又はセチルアルコール等の長鎖アルコールのエチレンオキシド縮合物等である。

陽イオン界面活性剤の例は、塩化ラウリルビリジニウム、塩化オクチルベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、第1級脂肪アミンとエチレンオキシドとの縮合物等である。

両性界面活性剤としては、「Miranol」(商標)界面活性剤のような脂肪酸の第4級アミン誘導体である。

前述の及び他の有用なイオン性、非イオン性及び両性界面活性剤は次のような文献に記載されている。

McCutcheon's Detergents & Emulsifiers

1978年、北アメリカ版、MC Publishing CO., Glen Rock, N.J. 07452 U.S.A.

四

gの0.3%過硫酸アンモニウム溶液を加えた。更に15分間85℃に保つた後混合物を冷却し沪過した。沪液は約30%の固体乳剤共重合体分散物(収率は実質的に100%)であり、その共重合体組成物は、ステアリルオキシポリ(エチレンオキシ)20エチルメタクリレート10%、エチルアクリレート50%及びメタクリル酸40%である。

(B) 水性ゲルの製造

次の成分を別々に調製した。

(1) 脱イオン(DI)水31.7部中のAの30%重合体乳剤4.2部。

(2) 60部のDI水に添加し、2時間攪拌して粘土を分散し、水和させたベントナイト粘土2.5部。

成分(1)及び(2)を混合し、1.6部の1.0%水酸化ナトリウム(乳剤共重合体のカルボン酸含量当たり0.7当量)を加えて中和し、共重合体を可溶化し、そして分散物を攪拌した。得られたゲルは、62gのゲル強度(試験方法については、

表Ⅲの脚注(i)を参照)を有し、0~50℃の温度範囲で自己支持性で、3回凍結-解凍を繰り返した後も離液を示さなかつた。適量の色素及び香料を中和前に成分(i)及び(ii)の水性混合物に加えると、得られるゲルはエア・フレッシュナーとして有用である。

実施例 2

メタクリル酸共重合体及びペントナイト粘土の総固体含量の異なる実施例1-Bの成分(i)及び(ii)から一連の水性分散液を調製し、この分散液は実施例1-Bで述べたようにして、水酸化ナトリウムで中和した。分散液の粘度を種々の固体濃度で比較し、結果を表Ⅰに示した。この表には、60/40のモノマー組成で、実施例1-Bのような水酸化ナトリウムの中和を含む実施例1-Aと同じ操作で調製されたエチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(EA/MAA)との比較も含まれている。この型の重合体については、英國特許第870994号、特にその8ページ11行目の表Ⅰに記載されている。次の表Ⅰの

データによれば、本発明のメタクリル酸共重合体とペントナイト粘土の混合物の増粘と中和において離液の増すことを示している。更に、このデータによれば、成分の濃度が低くても(例えば、0.14%の重合体及び0.1%の粘土)増粘活性を示し、EA/MAA共重合体を本発明の共重合体の代りに用いると、増粘活性が顕著に低下することを示している。

図

B

表
I

共重合体	% 総固体 重合体固体	粘 度 (i) (cps)					
		% ペントナイト粘土					
	0	0.1	1	3	5	3.50	
なし	0	1	110	170	275		
実施例1-A	0.14	5.0	110	7,000			
実施例1-A	0.25	1100	19,000				
実施例1-A	0.5	30,000	140,000	210,000			
実施例1-A	1.0	45,000	70,000	140,000	230,000		
EA/MAA.60/40	0.25	220	290				
EA/MAA.60/40	0.5	5,500	19,500				

B

(ii) Brookfield Viscometer, 0.5 rpm, 75°F

実施例 3

「Veegum」粘土のペントナイトの代りに、ペントナイトよりMg含量が多く、粘土鉱物のモンモリロナイト属のサボナイト種であると信じられているMg-Al硅酸塩を用いる以外は、実施例1-B及び2に記載されている様にして水性分散液を調製した。表Ⅱに示すように、この混合物も又離液増粘を示す。

B

実施例 4

実施例 1 A のメタクリル酸共重合体及び無機粉末の水性ゲルを調製し、実施例 1 B のような方法で中和して、ゲル強度を比較した。結果を表Ⅲに示す。共重合体とペントナイト及び Mg-Al 粘土との混合物より生成したゲルの大きい強度に比べて、粘土を含まない共重合体のゲル強度は弱く、タルク、シリカ及びアルミナのような非膨潤粘土はゲル強度を殆んど又は全然改良しないことが示されている。2%以下(及び約8%まででさえ)の固体物の粘土単独(共重合体を含まない)では、水性系をゲル化しない。

表 II

共重合体	重合体固体	粘度 (1) (cps)			
		% Veegum	(2) 粘土	0	1
例 1 A	なし	0	0	240	360
	0.5	30000	58000	380000	

(1) Brookfield Viscometer, 0.5 rpm, 75°F
(2) 商標, R.T.Vanderbilt Co.

33

34

実施例 1 A の 共重合体の固 形分 %	添 加 物	ゲル強度 (1) (g)		
		0	1.7	2.0
1	なし	5	8	
2	なし	1.4	0	0
3	なし	0	4.4	5.5
0	ペントナイト粘土 (2)	3.6	3.6	
2	ペントナイト粘土 (2)			
2	ペントナイト粘土 (3)			
2	Mg-Al ケイ酸塩 (4)			
2	カオリン粘土-ケイ酸アルミニウム粘土 水和 Na アルミニノシリケート (8)			
2	ケイソウ土 (5)			
2	タルク-ケイ酸マグネシウム アルミナ			
2	コロイドシリカ (6)			
2	コロイドシリカ (7)			

35

36

(1) ゲル中に 2 ml のシリンドラーを 0.4 cm おすの
に必要なグラム重量。

- (2) 「Magcogel」(商標), Dresser Industries
- (3) 「Hydrogel」(商標), Wyo-Ben Products Inc.
- (4) 「Veegum」(商標), R.T.Vanderbilt Company.
- (5) 「Celite」(商標) 499, Johns-Manville Corporation.
- (6) 「Ludox L S」(商標), Du Pont Company.
- (7) 「Cab-O-Sil」(商標), M-5, Cabot Corporation.
- (8) 「Zeolex」(商標) 23, J.M. Huber Corporation.

実施例 5

実施例 1 A の共重合体、ペントナイト粘土及び NaOH の 0.5 / 1 / 0.1 部の割合のものを、98.4 部の水でスラリー化し、非結合水を加圧溝過で押し出す。生成する溝過ケーキは固体分

1部当り41部の水を保持している。ベントナイト粘土単独では、同様な操作の後には、わずか3部の水を保持するだけである。中和した共重合体溶液単独（粘土なし）では、フィルター（又は他の多孔性媒体）を通過してしまう。これら結果は、かなりの量の水を吸着、固定する結合能力のあることを示しており、このため、例えばナブキンやタンポン等の乾燥含浸剤のような水性流体の吸着剤として有用になる。

実施例 6

モノマー組成がアルコキシ（C₂₂～C₂₈の混合物）ポリ（エチレンオキシ）33エチルメタクリレート、エチルアクリレート及びメタクリル酸の重合比が5/55/40である以外は、実施例1Aと全く同様にして乳剤共重合体を調製した。この共重合体を水中でベントナイト粘土及びセチルアルコールと一緒にブレンドして中和した。割合は次のようであつた。

共重合体	1.5 % 重合体 固形分
粘土	2.5 %

⑧

NaOH 0.7%

セチルアルコール 1.0%

水 100%にする量

この実施例における共重合体の代りに実施例1Aの共重合体を用いた以外は、同じ混合物から調製されたゲルのゲル強度が78であるのと比較して、この実施例で生成したゲルはゲル強度（測定法は実施例3、表Ⅲと同じ）130の強固なゲルである。

実施例 7

液体研磨クリーナーを次に挙げた成分を混合して調製した。

- 3.6.1.8部の水
- 5.0部の炭酸カルシウム
- 1.6.7部の実施例1Aの30%重合体乳剤
- 6.2.5部の8%ベントナイト粘土水性分散液
- 2.5部のトリポリリン酸ソーダ
- 2.5部の「Triton」（商標）X-102非イオン界面活性剤
- 0.9部の10%水酸化ナトリウム

⑨

研磨クリーナーは静置しても分離せず、粘度は0.5mmで5,500cpsである。

実施例 8

油性残渣を残さずに皮膚になじみ、粘度が（0.5mmで）1,200,000cpsである滑らかなハンドクリームを次のような調合で調製する。

A部

B部

6.7.7.5部の水	2部の鉱油
1.2部のグリセリン	1.0部のセチルアルコール
1部の実施例1Aの30%重合体乳剤	0.5部の「Ethomeen」 ⁽¹⁾ （商標）C-25 ⁽¹⁾
6.2.5部のベントナイト粘土の8%水性分散液	
0.5部のトリエタノールアミン	

A部及びB部を75℃に加熱する。次に激しく攪拌しながら、B部の組成物をA部に加え、混合物を30℃に急速に冷却する。

(1) Armark Chemicals